

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-043546

(43)Date of publication of application : 06.04.1979

(51)Int.Cl.

H02H 3/28

H02H 7/22

(21)Application number : 52-110322

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 12.09.1977

(72)Inventor : TSUJIKURA YOSUKE

(54) DIFFERENTIAL PROTECTIVE RELAYING EQUIPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To discliminate internal and external faults reliably, by obtaining suppression control voltage through secondary differentiation of differential current and comparing it with terminal suppression voltage obtained from secondary current of CT at each terminal to determine suppression voltage.

CONSTITUTION: For internal discharging suppression control voltage EP2 is obtained through secondary differenitiation of differential current thereby has AC phase relation same with that of secondary current of CT, and terminal suppression voltage ET is reliably cancelled by suppression control voltage EP2 under normal condition. While during the period where DC transient component exists, suppression voltage can be made to zero reliably by selecting discharging time constant of terminal suppression control voltage EP of suppression control voltage EP2. While for external fault differential current $ID=0$, suppression control voltage $EP=0$ during when flow-out terminal CT is not saturated, thereby suppression voltage proportional with secondary current of flow-out terminal CT is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫特許公報(B2)

昭54-43546

⑬Int.Cl.²

識別記号

⑭日本分類

庁内整理番号

⑮⑯公告 昭和54年(1979)12月20日

C 08 L 67/02

25(1)D 32

7195-4J

C 08 K 5/51

25(1)A 261.4

7016-4J

発明の数 1

(全5頁)

1

2

⑰難燃性ポリエステル組成物

⑱特 願 昭47-125644

⑲出 願 昭47(1972)12月14日

公 開 昭49-82744

⑳昭49(1974)8月9日

㉑発 明 者 千村一哉

大竹市西栄2の9の16

同 岩田浩

大竹市黒川3の3の1

同 中村靖夫

大竹市黒川3の2の5

同 本田博也

同所

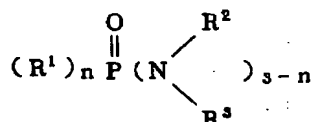
㉒出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の3の19

㉓代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

㉔特許請求の範囲

1 一般式



(式中R¹は脂肪族または芳香族炭化水素基、R²は水素または脂肪族または芳香族炭化水素基、

R³は脂肪族または芳香族炭化水素基であり、R²とR³は炭化水素基で環を形成していてもよい。

nは1または2を表わす。)で表わされる化合物

をポリエステルに対して1~30重量%配合してなる難燃性ポリエステル組成物。

発明の詳細な説明

本発明はリンと窒素を主体とする化合物を配合してなる難燃性ポリエステル組成物に関する。

従来より火災の予防あるいは人身保護などの見地からポリエステルからの繊維製品や成型物等についてもその難燃化や不燃化が種々検討されてい

る。

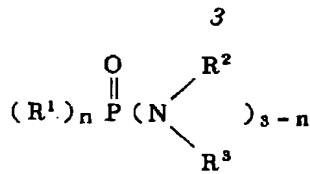
ポリエステル製品に難燃性や不燃性を賦与する方法の一つとしてポリエステルの合成時あるいは成型前に難燃化剤を熔融状態のポリエステルに添加混合する練込み法は公知である。

しかしながら、一般に練込み法では、練込む難燃化剤の選択が非常に重要であつて、十分な難燃性を賦与するものであることは勿論ポリエステルの熔融温度での分解や、ポリエステルとの反応によりポリエステルの重合度低下、着色、熔融粘度の低下などをひき起さないものでなければならぬ。また難燃化剤の必要配合量が一般に多いこともあつて、成型品の物理的性能を低下させないものであることが必要である。また、さらにこのようにして得られたポリエステル成型品が各種の後処理を受けた際、配合した難燃化剤が成型品中より脱落し、その難燃化効果の永続性を失ってしまうものであつてはならない。このような総合的な性能からみた場合、満足のゆく難燃化剤の例は非常に少ないというのが現状である。

一般の有機重合体に対して相乗的に難燃性の増大効果を持つことの知られているリンと窒素の組合わせからなる化合物をポリエステルに適用した場合或る程度の効果を有することは認められる。しかしながらリンと窒素を1分子中に含む化合物は一般に熱安定性、加水分解安定性に乏しく、ポリエステル中に熔融混合した場合にポリマーの重合度低下、着色等をひき起す傾向にあり、そのような欠点のない化合物の選択は非常に困難であり、現在まで満足のゆく例は殆んど見出されていない。

このような現状に鑑み本発明者はリンと窒素を1分子中に含む化合物であつて、しかも前述したような欠点を示さない優れた難燃性を示す化合物について鋭意研究の結果、本発明に到達したものである。

即ち本発明は、一般式



(但し式中 R^1 は脂肪族または芳香族炭化水素基、 R^2 は水素または脂肪族または芳香族炭化水素基、 R^3 は脂肪族または芳香族炭化水素基であり、 R^2 と R^3 は炭化水素基で環を形成していてもよい。 n は1または2を表わす。)

で示される化合物をポリエステルに対して1〜30重量%配合してなる難燃性ポリエステル組成物である。

本発明化合物は R^1 基とリンが直接P-C結合により連結していることから熱安定性が優れており、ポリエステルと熔融混合してもポリマーの重合度低下、着色等の問題を殆んど引起さず、優れた難燃性

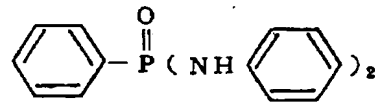
4

※ 燃性能を持ったポリエステル成型品が得られる。

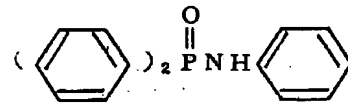
また本発明化合物の別の優れた特徴はリンと窒素を同一分子中に含むためその相乗効果が大きく卓越した難燃化効果を示す点にあり少量の配合量で大きな難燃化効果を得ることができる。また本発明化合物をポリエステルに配合して得た成型物は長時間日光にさらしても着色、強度低下を殆んど起さない。また本発明の化合物はポリエステルとの相溶性が優れており、ポリマー中に均一分散、溶解するため成型品に各種の後処理を施した場合にも難燃化剤が成型品中より脱落し難く、永久的に難燃性を賦与することができる優れた特徴を持っている。

上記一般式で示される本発明化合物のうち特に好ましい例としては

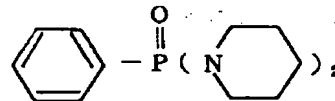
フェニルホスホン酸ジアニリド



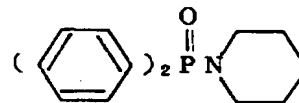
ジフェニルホスフィン酸モノアニリド



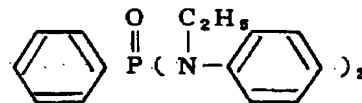
フェニルホスホン酸ジピペリジド



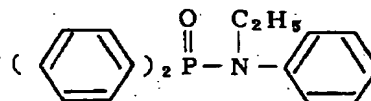
ジフェニルホスフィン酸モノピペリジド



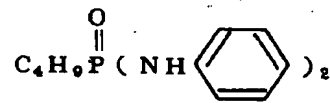
フェニルホスホン酸ジ-N-エチルアニリド



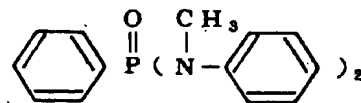
ジフェニルホスフィン酸モノ-N-エチルアニリド



n-ブチルホスホン酸ジアニリド



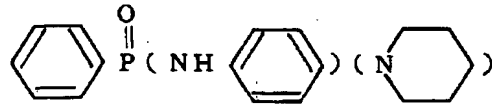
フェニルホスホン酸ジ-N-メチルアニリド



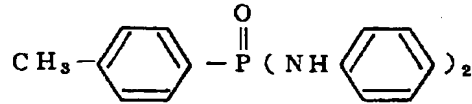
5

6

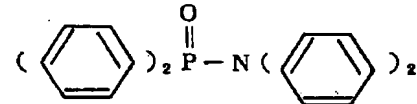
フェニルホスホン酸アニリドピペリジド



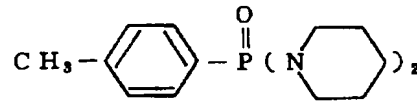
Pトリルホスホン酸ジアニリド



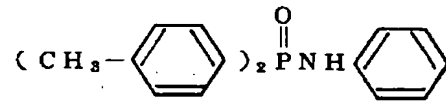
ジフェニルホスフィン酸モノジフェニルアミド



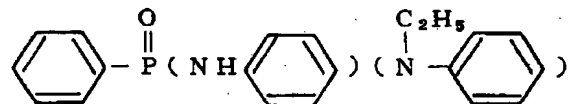
Pトリルホスホン酸ジピペリジド



ジ-Pトリルホスフィン酸モノアニリド



フェニルホスホン酸アニリド-N-エチルアニリド



等が挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

かかる化合物の合成は例えば R^1-PCl_2 なるアルキルまたはアリルホスホン酸ジクロリドあるいは $(R^1)_2PCl$ なるジアルキルまたはジアリルホスフィン酸クロリドと $HN\begin{matrix} R^2 \\ R^3 \end{matrix}$ なるアミン化合物とをベンゼン、エーテル等の溶媒中で脱塩化水素反応させることによつて容易に実施することができる。

本発明化合物のポリエステル配合量は目的に応じて1～30重量%が適当である。1重量%以下では十分な難燃性が得られず、また30重量%以上ではポリエステルの性質劣化を惹起すること、またこれ以上の難燃性の向上が殆んどないことなどから不適当である。

ポリエステル成型品に要請される難燃性の度合は製品の形態、用途によつて異なり、一般に単位重量当りの表面積の大きい製品ほど燃焼し易く、従つて難燃化剤の必要添加量は大きくなる。例えば繊維製品は樹脂等の成型品に比べて必要添加量は大きい。また同じ繊維製品でもその使用時の形

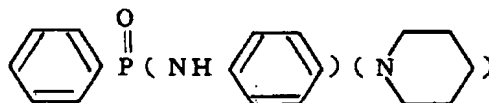
態によつて必要とする難燃性の程度は異なる。例えばカーペットとカーテンでは火源が接近して燃え広がらないために繊維に賦与すべき難燃性はカーテンの方がはるかに高度である。これはカーテンは垂直に垂れた状態で使用されており、炎、空気との接触が充分であり、しかも炎の伝播方向と試料の方向が一致しており、燃え広がり易い状態にあるためである。従つて難燃化剤の必要添加量はカーテンの方がカーペットよりも大きくなる。本発明化合物は、難燃化効果が優れているため少量の添加で十分な難燃性を賦与しうるが、その添加量は繊維製品の場合、カーペット用繊維では1～10重量%、カーテン用繊維では2～15重量%ではほぼ難燃化の目的が達成される。また樹脂等の成型品では1～8重量%ではほぼ充分である。

本発明でいうポリエステルとは熱可塑性ポリエステルであり、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ナフタレンジカルボン酸とアルキレングリコールとのポリエステルなどのホモポリマーやそれらにイソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸及びナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸成分や、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコ

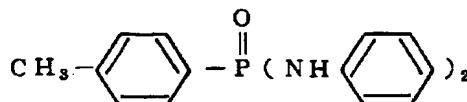
5

6

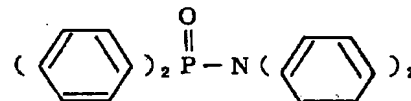
フェニルホスホン酸アニリドピペリジド



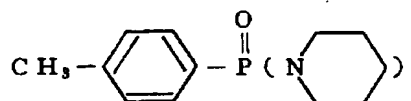
Pトリルホスホン酸ジアニリド



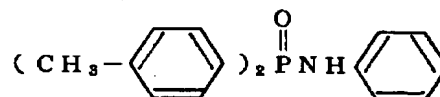
ジフェニルホスフィン酸モノジフェニルアミド



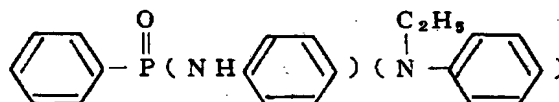
P-トリルホスホン酸ジピペリジド



ジ-P-トリルホスフィン酸モノアニリド



フェニルホスホン酸アニリド-N-エチルアニリド



等が挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

かかる化合物の合成は例えば R^1PCl_2 なるアルキルまたはアリルホスホン酸ジクロリドあるいは $(R^1)_2PCl$ なるジアルキルまたはジアリルホスフィン酸クロリドと $HN\begin{matrix} R^2 \\ R^3 \end{matrix}$ なるアミン化合物とをベンゼン、エーテル等の溶媒中で脱塩化水素反応させることによつて容易に実施することができる。

本発明化合物のポリエステル配合量は目的に応じて1～30重量%が適当である。1重量%以下では十分な難燃性が得られず、また30重量%以上ではポリエステルの性質劣化を惹起すること、またこれ以上の難燃性の向上が殆んどないことなどから不適当である。

ポリエステル成型品に要請される難燃性の度合は製品の形態、用途によつて異なり、一般に単位重量当りの表面積の大きい製品ほど燃焼し易く、従つて難燃化剤の必要添加量は大きくなる。例えば繊維製品は樹脂等の成型品に比べて必要添加量は大きい。また同じ繊維製品でもその使用時の形

態によつて必要とする難燃性の程度は異なる。例えばカーペットとカーテンでは火源が接近して燃え広がらないために繊維に賦与すべき難燃性はカーテンの方がはるかに高度である。これはカーテンは垂直に垂れた状態で使用されており、炎、空気との接触が充分であり、しかも炎の伝播方向と試料の方向が一致しており、燃え広がり易い状態にあるためである。従つて難燃化剤の必要添加量はカーテンの方がカーペットよりも大きくなる。本発明化合物は、難燃化効果が優れているため少量の添加で十分な難燃性を賦与しうるが、その添加量は繊維製品の場合、カーペット用繊維では1～10重量%、カーテン用繊維では2～15重量%では難燃化の目的が達成される。また樹脂等の成型品では1～8重量%では充分である。

本発明でいうポリエステルとは熱可塑性ポリエステルであり、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ナフタレンジカルボン酸とアルキレングリコールとのポリエステルなどのホモポリマーやそれらにイソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸及びナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸成分や、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコ

7

ール成分を共重合した共重合ポリエステルなども含まれる。

またこれらのポリエステルにはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチン酸などの分岐変性成分などが含まれて

いてもよい。
本発明化合物をポリエステルに配合する方法としては重合反応中または反応終了後の溶融状態にあるポリエステルに添加する方法、成型前のポリエステルチップ粉砕物中に添加して混練する方法

などがある。
本発明の化合物はポリエステルとの相溶性が良好なので、ポリエステルチップ成型後に添加混練することのみでも充分均一に混合することができる。混合においてポリエステル中に酸化チタン等の飽消剤、種々の公知の安定剤、ガラス繊維、顔料等の添加剤が存在していても本発明の効果が影響されるものではない。



本発明のポリエステル組成物は適宜公知の加工方法たとえば溶融紡糸機、押出機などを用いて繊維、フィルム、成型品などに加工することが出来、得られる成型製品はポリエステル本来の優れた性能を保持したまま製品に応じて必要とされる難燃性を保有せしめることができる。特に繊維とした場合にはカーテン、椅子張り、カーペット等のインテリア用繊維として利用価値が高く、更に一般衣料への応用が期待される。

以下実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

尙固有粘度〔 η 〕はフェノール：テトラクロロエタン1：1混合溶媒中25℃で測定した値である。

実施例 1.

触媒として酢酸マンガンおよび三酸化アンチモンを使用して得た〔 η 〕0.73のポリエチレンテレフタレートを粉砕して20メッシュ以下の粉末にする。この粉末にフェニルホスホン酸ジクロリド1.94g(1モル)とアニリン37.2g(4モル)とをエーテル溶媒中で脱塩化水素反応させて得たフェニルホスホン酸ジアニリド

 $\text{P}(\text{NH} \text{  })_2$ (融点200℃)を4重量%混合し2.75℃で溶融紡糸し68℃のビン、

8

140℃の熱板を用いた延伸方式で3.3倍延伸して強度4.9g/d、伸度20%の150デニール/3.0本のマルチフィラメントを得た。これを繊維Ⅰとする。この繊維Ⅰをテトラクロロエチレン中に浴比1：20で室温で30分間浸漬した後絞り、次いで100℃で1時間乾燥する操作を10回くり返してドライクリーニング10回処理後の繊維を得た。これを繊維Ⅱとする。また繊維ⅠをエマルO(花王石鹼製アニオン界面活性剤)の2g/lの水溶液中で浴比1：30で80℃、30分間攪拌した後水洗し、80℃で30分間乾燥する操作を10回くり返して洗濯10回後の繊維を得た。これを繊維Ⅲとする。

このようにして得た繊維Ⅰ、Ⅱ、Ⅲについて難燃性を測定したところ第1表の如き結果が得られた。比較例は繊維Ⅰで難燃化剤を含まない場合である。

第 1 表

繊維番号	難 燃 性	
	LOI (%)	JIS-L1091 (A-1法)
I	29.0	3
II	28.7	3
III	28.6	3
比較例	20.5	1

※LOI(最低酸素指数)とは酸素と窒素の混合気体中で燃焼が継続できる場合の酸素の最低割合(容量%)を示し、東洋理化学工業(株)製の燃焼試験機ON-1型を用い各繊維の目付105g/m²、150×20mmの丸編地片を布片の端が45°の角度となるよう、こより状にしたものを試験片として測定した。

※※JIS-L1091に規定された燃焼試験A-1法(45°マイクロバーナ法)により上記と同じ編地を使用して評価した。評価区分は1～3で数値の大きい方が難燃性を示す。

第1表から明らかなように本発明のフェニルホスホン酸ジアニリドは4重量%という少ない添加量で優れた難燃性を示すポリエステル繊維を製造することを可能とし、しかもその難燃効果はドライクリーニング、洗濯等の処理を行つても殆んど低下が認められず、難燃化効果の永続性が大きいことを示している。

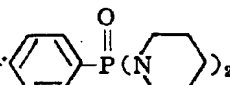
9

本実施例の方法で測定したLOIが27%以上の場合、その繊維製品を垂直にして、下部から点火しても自己消火する範囲内にあることが多くの実験から推測されているが、事実本実施例の繊維製品はJIS-L1091A-1法で最も燃えにくい区分3に判定され、垂直にして下部からマツチの火を3秒間接炎後マツチを取り除くと2秒以内に自己消火することが認められた。

また本実施例の繊維Iについて耐候性を調べるため、繊維Iをフエードメーター中50時間照射した後の伸度保持率を求めたところ90%を示しまた着色も認められなかった。

実施例 2

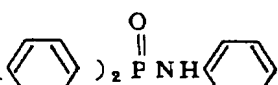
[7] 0.73のポリエチレンテレフタレートチップ粉砕物に、フェニルホスホン酸ジクロリド 194g (1モル) とピペリジン 340g (4モル) とをエーテル中で脱塩化水素反応させて得た

フェニルホスホン酸ジピペリジド  (融点42℃) を4重量%混合し実施例1と同様にして熔融紡糸、延伸して強度4.5g/d、伸度23%の150デニール/30本のマルチフィラメントを得た。この繊維について実施例1と同様にしてLOIを測定したところ28.5%であり、またJIS-L1091A-1法で評価したところ区分3を示し優れた難燃性を示した。

またこの繊維についてフエードメーター中50時間照射後の伸度保持率を測定したところ90%を示し優れた耐候性を示すことが認められた。

実施例 3

[7] 0.72のポリエチレンテレフタレートチップ粉砕物にジフェニルホスフィン酸モノアニリ

ド  を5重量%混合し

275℃で熔融紡糸した。この糸を100℃の熱風炉を通して3.1倍延伸し、140℃の熱ローラー上で定長熱処理した後インチ当り8個の捲縮を付与して152mmの長さに切断した。このステープルから番手2/2.8の糸を作り、バイル長25mm、目付1200g/m²のシャギーカーベツトを作製した。なお、カーベツトの裏からカルボ

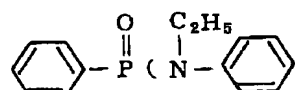
10

キシステレンブタジエンラバーのラテックス処理を行った。

このカーベツトをJIS-L1091B法によって表面燃焼試験を行ったところ、火源のヘキサメチレンテトラミンが燃えつきた後は全く燃焼せず自己消火し、炭化部分は火源を中心とした直径約3cmの円形のみであつた。これに対して通常の無添加ポリエチレンテレフタレート繊維を用いて製造したカーベツトはほぼ試験片全面に延焼してしまつた。

実施例 4

[7] 0.71のアゼライン酸8モル%を共重したポリエチレンテレフタレートチップ粉砕物にフェニルホスホン酸ジ-N-エチルアニリド

 を4重量%混合し

275℃で熔融紡糸し、68℃のビン、140℃の熱板を用いた延伸方式で3.3倍延伸して強度4.5g/d、伸度19%の150デニール/30本のマルチフィラメントを製造した。この繊維について実施例1と同様にしてLOIを測定したところ29.1%であつた。またこの繊維から得た編織物は垂直にして下部からマツチの炎で着火させても、火源を取り除くと自己消火し、延焼しないことが認められた。

実施例 5

ガラス繊維を20重量%含有した[7] 1.05のポリテトラメチレンテレフタレートチップにn-ブチ

ルホスホン酸ジアニリド  を

5重量%配合し、射出成型機にて熔融温度285℃、金型温度160℃、成型圧力600kg/cm²、成型サイクル60秒の条件で厚さ3mmの成型板に加工した。

この成型板についてASTM D-2863の方法で最低酸素指数を求めたところ29.5%で、難燃化剤を配合しないポリテトラメチレンテレフタレート成型板が23.7%であるのに対して優れた難燃性を示した。更にASTM D-635の方法で試料を水平に置いて端に着火し火源を取り除くと2~3秒以内に自己消火した。